

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-016520

(43)Date of publication of application : 25.01.1994

(51)Int.Cl.

A61K 6/00
A61K 6/083

(21)Application number : 04-176704

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.1992

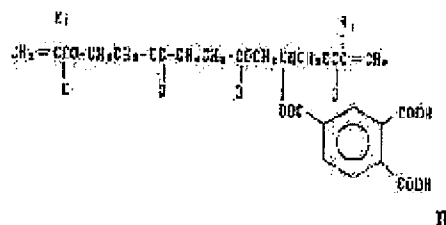
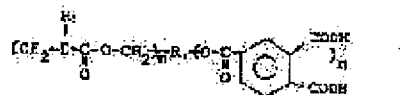
(72)Inventor : ONO HIDEKI
SATO TAKESHI

(54) BONDING COMPOSITION FOR TOOTH

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a bonding composition for teeth, comprising an acidic group-containing monomer having a specific structure, a specified vinyl monomer, a filler and a polymerization initiator in a specific proportion and capable of firmly bonding to the teeth and maintaining the adhesive strength for a long period.

CONSTITUTION: The bonding composition for teeth comprises 100 pts.wt. vinyl monomer composed of 30-95wt.% acidic group-containing vinyl monomer of formula I (R1 is H or methyl; R2 is 1-30C tri- to hexavalent organic residue which may have ether or ester bond; m is 2-4; n is 1 or 2) and 5-70wt.% vinyl monomer having ≤ 3000 cp viscosity, 0-500 pts.wt. filler without eluting ions and 0.1-3 pts.wt. polymerization initiator. For example, a compound of formula II (R1 and R4 are H or methyl) is cited as the acidic group-containing vinyl monomer. An acrylic acid ester (co)polymer, alumina, etc., are cited as the filler. This composition can be used as a relining agent, a sealant or a filler expectable to develop a sure bonding strength even in clinical use for restoring teeth so as to manifest a high adhesive strength.



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-16520

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 6/00		A 7019-4C		
6/083	5 0 0	7019-4C		

審査請求 未請求 請求項の数1(全13頁)

(21)出願番号 特願平4-176704

(22)出願日 平成4年(1992)7月3日

(71)出願人 00003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 大野 秀樹

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72)発明者 佐藤 猛

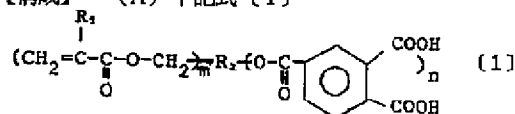
山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54)【発明の名称】 歯牙用接着性組成物

(57)【要約】 (修正有)

使用することができる。

【構成】 (A) 下記式〔1〕



(式中、R₁はH、メチル基、R₂はエーテル結合およびまたはエステル結合を有してもよいC₁～C₃₀で3価～6価の有機残基、mは2～4、nは1または2を示す。)で表される酸性基含有ビニルモノマー30～95重量%、及びトリエチレングリコールジメタクリレート等の粘度3000cP以下のビニルモノマー5～70重量%より成るビニルモノマー100重量部、(B)シリカ、シリカ-ジルコニア複合粒子等の非イオン溶出性フィラー0～500重量部、(C)有機過氧化物、光増感剤等の重合開始剤0.1～3重量部を含有してなる歯牙用接着性組成物。

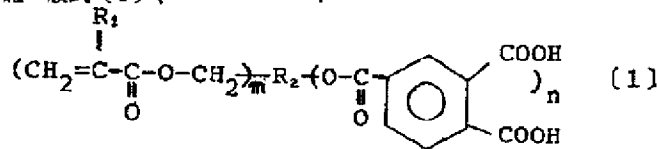
【効果】 上記の硬化性組成物は、高い接着力を示し、又、接着耐久性に優れ、歯牙用接着材料としてはもとより、裏装材、更には歯科用シーラント、充填材としても

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式〔1〕、

* 【化1】

*



(式中、R₁は同一または異なってもよい水素原子又はメチル基を、R₂はエーテル結合およびまたはエステル結合を有してもよい炭素数1〜30で3価〜6価の有機残基を、mは2〜4の整数、nは1または2を各々示す。)で表される酸性基含有ビニルモノマー30〜95重量%、及び粘度3000cP以下のビニルモノマー5〜70重量%より成るビニルモノマー100重量部

(B) 非イオン溶出性フィラー0〜500重量部、並びに

(C) 重合開始剤0.1〜3重量部を含有してなる歯牙用接着性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、歯牙と高い接着強度を有し且つその接着強度が長期にわたり持続する歯牙用接着性組成物である。

【0002】

【従来の技術】接着材は近年、自動車、電子産業、あるいは建築、医療等の様々な分野に広く用いられ、それぞれ特有の性状が要求されている。中でも、医療用として歯牙の修復に用いられる歯牙用接着材は、口腔内での特殊な環境に耐える強固な接着性が要求される。歯牙は主にエナメル質と象牙質とで構成されているが、その大部分が無機質から成るエナメル質に対しては、被着面をあらかじめ酸処理した上、アクリル系のモノマー液から成る接着材を塗布する方法が一般的に採用され、臨床的にも十分な効果が認められている。しかしながら、有機質を多く含み、無数の細管から浸出する体液に絶えずさらされている象牙質に対しては、この様な被着面の酸処理は効果が少ないばかりか、歯髄の損傷を招く危険がある。

【0003】そこでこの様な象牙質に対して、被着面に酸処理を施す事なく優れた接着性を得るための試みとして、象牙質との強固な親和性を期待し、カルボン酸、リ※

※ン酸、スルホン酸等の酸性の官能基を有するビニルモノマーを接着材の成分として添加する方法が行われてきた。

【0004】この方法によって接着力はかなり向上してきたが、未だ満足できるものがないのが現状である。

【0005】例えば特開昭57-38749号公報にはカルボン酸を有するビニルモノマーである2-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)-1,3-ジメタクリロイルオキシプロパンが開示されている。しかしこのモノマーは単独で用いるには粘度が高く、歯牙用接着材として不適当である。また特開昭61-127717号公報には、ビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシル基含有芳香族ポリカルボン酸またはその酸無水物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、無機充填剤及び硬化剤からなる硬化性組成物が開示されている。しかし、この組成物は金属との接着を目的としており、歯牙用として用いられた場合には接着強度が不十分で、且つ臨床的に重要な接着耐久性も乏しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上の様に、歯牙と強固な接着性を有し、かつ長期にわたり接着力を維持する接着材が望まれていた。

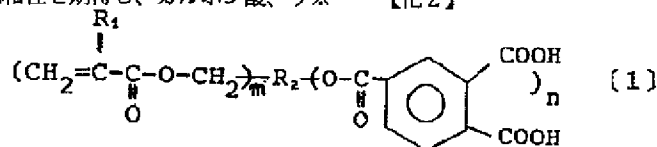
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記技術課題を克服すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定構造の酸性基含有ビニルモノマー、特定のビニルモノマー、フィラーおよび重合開始剤を特定比で含有して成る組成物が、歯牙と強固に接着し、かつ長期に渡り接着力を維持することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、(A) 下記一般式〔1〕、

【0009】

【化2】



【0010】(式中、R₁は同一または異なってもよい水素原子又はメチル基を、R₂はエーテル結合およびまたはエステル結合を有してもよい炭素数1〜30で3価〜6価の有機残基を、mは2〜4の整数、nは1または

2を各々示す。)で表される酸性基含有ビニルモノマー30〜95重量%、及び粘度3000cP以下のビニルモノマー5〜70重量%より成るビニルモノマー100重量部、(B) 非イオン溶出性フィラー0〜500重量

3

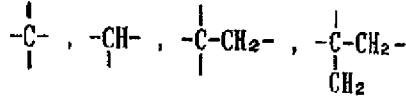
部、並びに(C)重合開始剤0.1~3重量部を含有してなる歯牙用接着性組成物に関する。

【0011】上記一般式(1)中、R₂はエーテル結合およびまたはエステル結合を有してもよい炭素数1から30で3価から6価の有機残基である。

【0012】有機残基が飽和炭化水素基の例としては下記構造のものが挙げられる。

【0013】

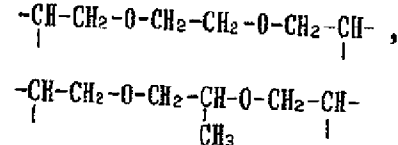
【化3】



【0014】エーテル結合を有する有機残基の例としては下記構造のものが挙げられる。

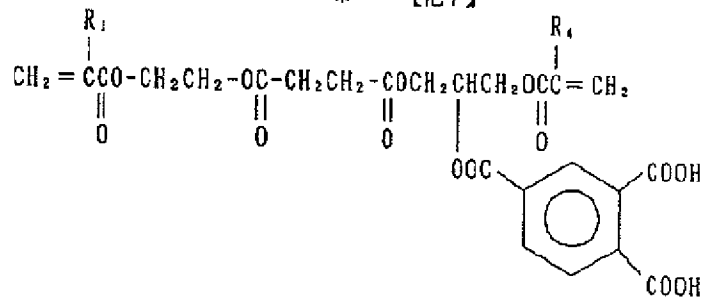
【0015】

【化4】



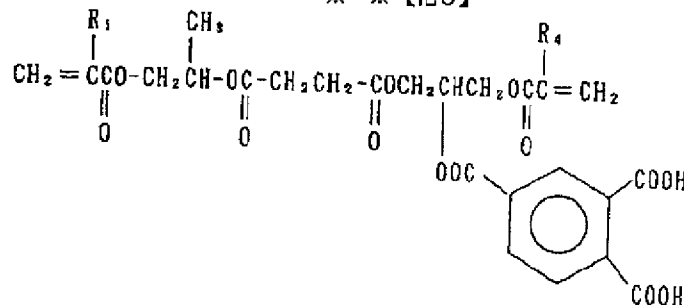
【0016】

【化5】



【0021】

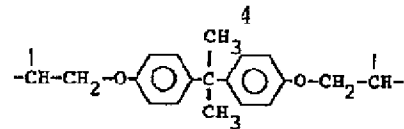
※ ※ 【化8】



【0022】

【化9】

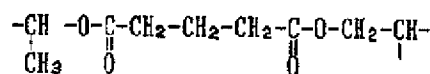
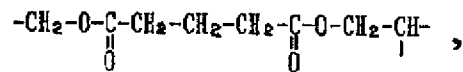
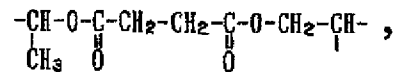
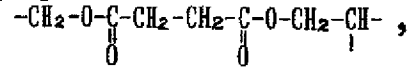
*



【0017】エステル結合を有する有機残基の例としては下記構造のものが挙げられる。

【0018】

【化6】



【0019】本発明で用いられる酸性基含有ビニルモノマーの好ましい具体例を挙げると次の通りである。

【0020】

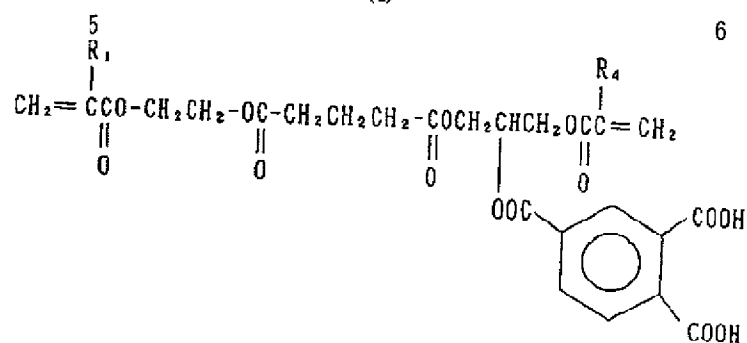
【化7】

*

(4)

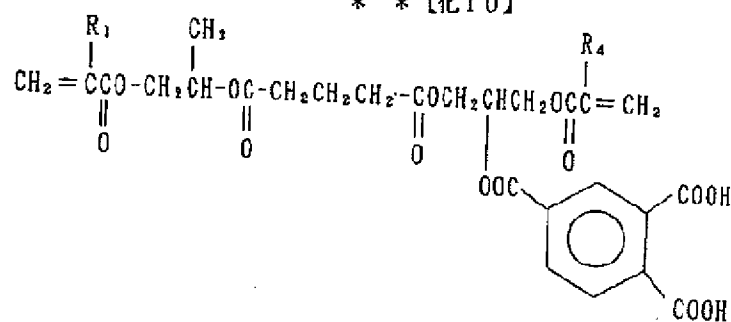
特開平6-16520

6



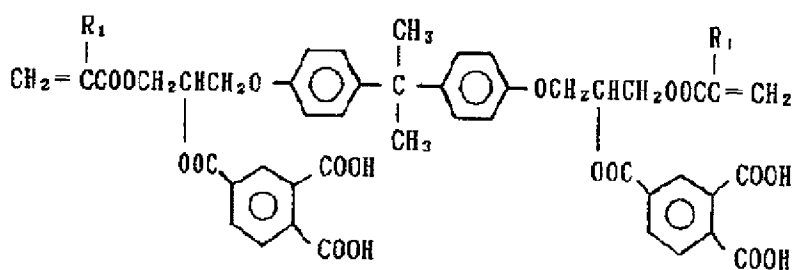
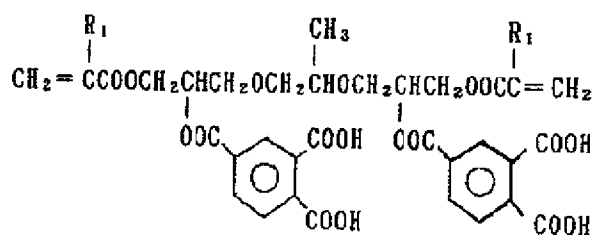
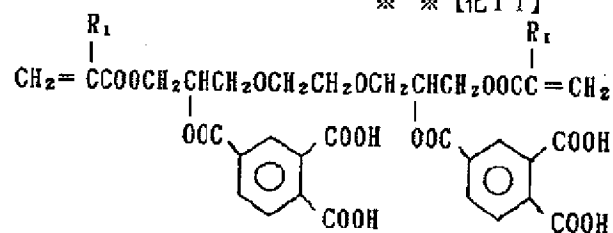
【0023】

* * 【化10】



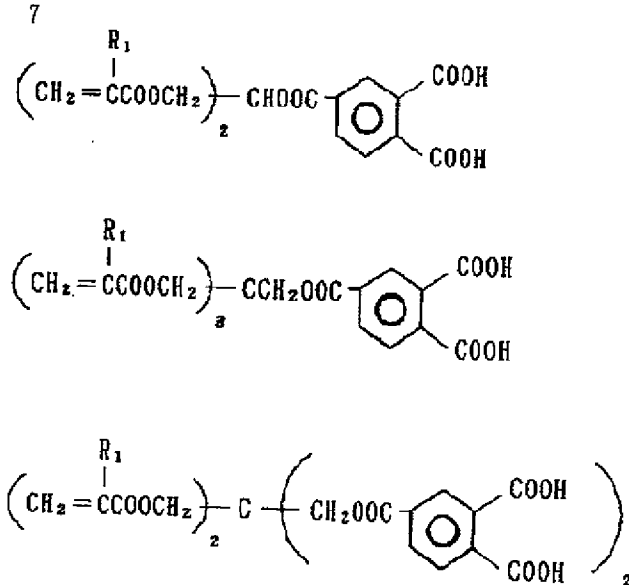
【0024】

* * 【化11】



【0025】

【化12】



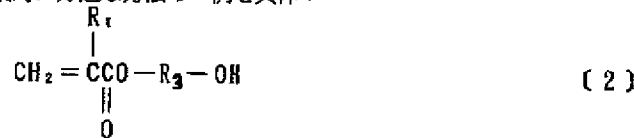
【0026】（但し、R₁、R₄は同一または異なってもよい水素原子またはメチル基を示す。）
 前記一般式〔1〕で示される酸性基含有ビニルモノマーの製造方法は特に限定されるものではなく、如何なる方法を採用してもよい。工業的に好適な方法の一例を具体*

* 的に挙げれば次の通りである。

【0027】即ち下記一般式〔2〕

【0028】

【化13】

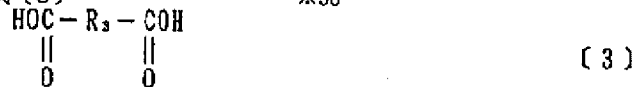


【0029】（但し、R₁は水素原子又はメチル基、R₃は炭素数1～4のアルキレン基を示す。）で示されるビニル化合物と、下記一般式〔3〕

※【0030】

【化14】

※30

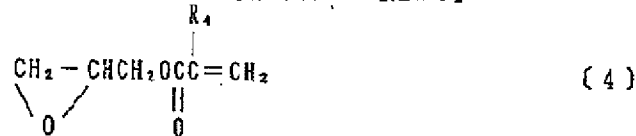


【0031】（但し、R₃は炭素数1～4のアルキレン基を示す。）で示されるジカルボン酸またはその無水物を反応させモノカルボン酸ビニルモノマーを得た後、下★

★記一般式〔4〕

【0032】

【化15】



【0033】（但し、R₄は水素原子又はメチル基を示す。）で示されるエポキシ化合物を反応させモノヒドロキシビニルモノマーを得、その後にトリメリット酸化合物を付加することにより前記一般式〔1〕の酸性基含有ビニルモノマーが得られる。

【0034】上記一般式〔2〕で示したビニル化合物としては公知のものが制限なく用いられる。例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレ

ト、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート等が好適に用いられる。

【0035】上記一般式〔3〕で示したジカルボン酸としては公知のものが制限なく用いられるが、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸またはそれらの無水物が好適に用いられる。

【0036】上記一般式〔4〕で示したエポキシ化合物としてはグリシジルメタクリレートが好適であり、また

上記反応のトリメリット酸化合物としては無水トリメリット酸クロライドが好適に用いられる。

【0037】上記反応に於て一般式〔2〕のビニル化合物に対する一般式〔3〕のジカルボン酸の反応モル比は1～2の範囲で反応させることが好適であるが、1.0～1.5の範囲がより好ましい。この時用いられる反応触媒としては公知のものが使用可能であり、それらを例示すればトリエチルアミン、トリメチルアミン等の脂肪族アミン、またはピリジン等が挙げられ、その添加量はビニル化合物に対して0.1～1倍モルの範囲が好適である。またこの反応に用いる溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルフォキシド等が挙げられる。反応の温度は30～80℃の範囲から選択することができ、好ましくは40～70℃の範囲である。反応時間は特に限定されなことはなく一般的には1～50時間程度の範囲から選択できるが、反応温度との関連で反応物が重合しない範囲で決定されればよい。またハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチルヒドロキシトルエン等の重合禁止剤を少量添加することも好ましい。反応後は溶媒を減圧除去後、ベンゼン等の水に不溶性の溶媒に溶解し、塩酸等の酸により洗浄することで反応触媒を除去することができる。また洗浄後炭酸ナトリウム等の弱アルカリで生成物を水層に抽出してエーテル等の有機溶媒で洗浄後、再び希塩酸などの酸と酢酸エチル等の水に不溶性の溶媒を用いて有機層に生成物を抽出し、その後溶媒を減圧除去することにより純度の高い生成物が得られる。

【0038】上記反応に於て一般式〔2〕のビニル化合物と一般式〔3〕のジカルボン酸との反応で得られるモノカルボン酸ビニルモノマーに対する一般式〔4〕のエポキシ化合物の反応モル比は1～2の範囲で反応させることが好適であるが、1.0～1.5の範囲がより好ましい。この時用いられる反応触媒としては公知のものが使用でき、それらを例示すれば、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、p-トルエンスルホン酸、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、などが挙げられるが、中でもトリエチルベンジルアンモニウムクロライドが好適に用いられる。またこれら反応触媒の添加量は上記モノカルボン酸ビニルモノマーに対して0.01～1倍モルの範囲が好適である。またこの反応は特に溶媒を添加しなくてもよい場合があるが、必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルフォキシド等を使用することができる。反応の温度は室温～150℃の範囲から選択することができるが、好ましくは室温～100℃の範囲である。反応時間は特に限定されなことはなく一般的には1～30時間程度の範囲から選択できるが、反応温度との関連で反応物が重合しない範囲で決定されればよい。またハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチルヒ

ドキシトルエン等の重合禁止剤を少量添加することも好ましい。反応溶媒として水に不溶性のものをを用いた場合には反応溶液を水または炭酸ナトリウム水溶液等の弱アルカリで洗浄することにより精製が可能であり、反応溶媒が水に可溶性の場合には、該溶媒を水に不溶性のものの例えばベンゼン等に置換した後、上記洗浄による精製が可能である。

【0039】モノカルボン酸ビニルモノマーと一般式

〔4〕のエポキシ化合物との反応で得られるモノヒドロキシビニルモノマーに対する無水トリメリット酸クロライド等、トリメリット酸化合物の反応モル比は0.5～1.5の範囲で反応させることができるが、0.9～1.2の範囲がより好ましい。この時用いられる反応触媒としては公知のものが使用可能で、それらを例示すれば、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン等が挙げられる。またこれら反応触媒の添加量は上記モノヒドロキシビニルモノマーに対して1～2倍モル、好ましくは1～1.5倍モルの範囲が好適である。またこの反応に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルフォキシド等を使用することができる。反応の温度は0℃～40℃の範囲から選択することができるが、この反応がかなりの発熱反応なので反応物の重合を避けるために0℃～30℃の範囲が好ましい。反応時間は特に限定されなことはなく一般的には30分～3時間程度の範囲から選択できる。またハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチルヒドロキシトルエン等の重合禁止剤を少量添加することも好ましい。反応後、触媒の塩酸塩等が固体として析出した場合には濾過により除去でき、析出しなかった場合でも水洗により除去できる。トリメリット酸化合物としてトリメリット酸クロライドを用いた場合には、触媒除去後に反応溶液に水を加えて室温付近で強く攪拌することにより無水物を加水分解してジカルボン酸にすることができる。この時テトラヒドロフランのように水に可溶性の溶媒が共存することにより加水分解の速度を大きくすることができる。加水分解反応の温度は10～40℃の範囲から選べばよく、反応に要する時間は3～50時間程度である。該加水分解反応後、溶液を脱水し溶媒を除去することにより目的とする酸性基含有ビニルモノマーを得ることができる。

【0040】本発明に用いられる粘度3000cP以下のビニルモノマーは特に限定されることがなく、公知のものが使用される。尚、ここで言う粘度とは23℃恒温下で測定された値を意味する。一般的に使用されるビニルモノマーとして好適に使用される代表的なものはアクリル基及び／またはメタクリル基を有するものであり、具体的に例示すれば次の通りである。

【0041】イ) 単官能性単量体

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロ

キシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリルモノメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、及びこれらのアクリレート、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルジハイドロゲンフォスフェート。

【0042】ロ) 二官能性ビニルモノマー

(i) 芳香族化合物系

2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)-2(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2(4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル)-2(4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパンおよびこれらのアクリレート

(ii) 脂肪族化合物系

エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレートおよびこれらのアクリレート

ロ) 三官能性ビニルモノマー

トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートおよびこれらのアクリレート
尚接着耐久性の点で、上記ビニルモノマーの中でも二官能性又は三官能性のものが好ましい。

【0043】上記粘度3000cp以下のビニルモノマーは、一種、或いは必要に応じて二種以上を混合して使用することが可能である。

【0044】上記粘度3000cp以下のビニルモノマーの粘度は1000cp以下である事が更に好ましい。粘度は低い方が歯質との接着強度が高くなる傾向にある。

【0045】酸性基含有ビニルモノマーに対する粘度3000cp以下のビニルモノマーの添加量は、全ビニルモノマー中に5~70重量%以下であり、好ましくは5

~50重量%である。このビニルモノマーを添加しないとモノマーの粘度が高くなって操作性が悪くなり、添加量が70重量%より大きいと硬化性組成物の歯質との接着性が低下する傾向がある。

【0046】本発明の歯牙用接着性組成物には必要に応じて非イオン溶出性フィラーを用いる事が出来る。この非イオン溶出性フィラーは特に制限されず、一般に歯科用レジン材料のフィラーとして使用される無機系フィラー、有機系フィラーが単独または混合して使用され得る。

【0047】一般に好適に使用されるものを具体的に例示すれば、有機フィラーとしては、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの単独重合体又は共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド等である。又無機系フィラーとしては例えば石英、無定形シリカ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、シリカーアルミナ、ケイ酸塩ガラス、チタニア、ジルコニア、アルミナ等が好適に使用される。無機フィラーは通常シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等で処理したものを使用する事が好ましい。本発明に使用される非イオン溶出性フィラーの量は使用される全ビニルモノマー100重量部に対して、0~500重量部、より好ましくは0~400重量部である。この量が大き過ぎるとビニルモノマーと非イオン溶出性フィラーを均一に混合する事が困難となる。

【0048】本発明に用いられる非イオン溶出性フィラーの形状は特に限定されず、通常の粉碎により得られる様な粉碎形粒子、あるいは球状粒子でもよく、必要に応じて板状、繊維状等の粒子を混ぜることも出来る。

【0049】又上記非イオン溶出性フィラーの粒子径は、特に限定されるものではないが、操作性の点で50μm以下のものが好適に使用される。又、粒子径が小さすぎるとフィラーの表面積が大きくなり、酸性基含有ビニルモノマー中に大量に混合する事が困難になり硬化体の引張強度の低下を招く傾向がある。そのため上記非イオン溶出性フィラーの好ましい粒子径の下限は0.01μmである。

【0050】本発明に用いられる重合開始剤は特に限定されず、公知のラジカル発生剤が何等制限なく用いられ得る。例えば、ベンゾイルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン2, 5-ジハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等のような有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物、トリブチルホウ酸のような有機酸化合物等が好適である。

【0051】又、上記有機過酸化物とアミンを組み合わせる事により重合を常温で行う事も可能であるが、この様なアミンとしてはアミノ基がアリール基に結合した第二級又は第三級アミンが硬化促進性の点で好ましく用いられる。例えば、N, N'-ジメチル-p-トルイジン、N, N'-ジメチルアニリン、N'-β-ヒドロキシエチル-アニリン、N, N'-ジ(β-ヒドロキシエチル)-アニリン、N, N'-ジ(β-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N-メチル-アニリン、N-メチル-p-トルイジン等が好ましい。

【0052】また、重合開始剤として、光照射によりラジカルを発生する光増感剤を用いる事も好ましい態様である。紫外線に対する光増感剤の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、アセトインベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノンが挙げられる。又、可視光線で重合を開始する光増感剤は、人体に有害な紫外線を必要としないためより好適に使用される。これらの例として、ベンジル、カンファーキノ、α-ナフチル、アセトナフセン、p, p'-ジメトキシベンジル、p, p'-ジクロロベンジルアセチル、ペンタンジオン、1, 2-フェナントレンキノ、1, 4-フェナントレンキノ、3, 4-フェナントレンキノ、9, 10-フェナントレンキノ、ナフトキノ等のα-ジケトン類等が挙げられる。中でもカンファーキノが最も好ましく用いられる。又上記光増感剤に光重合促進剤を組み合わせる事も好ましい。

【0053】かかる光重合促進剤としては、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジ-n-ブチルアニリン、N, N-ジベンジルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、p-プロモ-N, N-ジメチルアニリン、m-クロロ-N, N-ジメチルアニリン、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッド、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステル、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドアミノエステル、N, N-ジメチルアンスラニリックアシッドメチルエステル、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、N, N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、p-ジメチルアミノフェネチルアルコール、p-ジメチルアミノステルベン、N, N-ジメチル-3, 5-キシリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチル-α-ナフチルアミン、N, N-ジメチル-β-ナフチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミン、N, N-ジメチルデシルアミン、N, N-ジメチルスチアイルアミン、N, N-ジメチルアミノエチルメタ

リレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、2, 2'-(n-ブチルイミノ)ジエタノール等の第3級アミン類；5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類等が好適に使用出来る。これらの光重合促進剤のうち少なくとも一種を選んで用いることができ、さらに二種以上を混合して用いることもできる。

【0054】これら重合開始剤の中でも、光増感剤と光重合促進剤の組合せが接着強度の点で好ましい。

【0055】上記重合開始剤の添加量は、適宜決定すればよい。一般には、全ビニルモノマーに対して0.1~3重量%の範囲から選べば良い。

【0056】本発明の歯牙用接着性組成物の混合方法に特に制限はなく通常の方法が採用される。また、包装形態も特に限定されず、ビニルモノマーと非イオン溶出性フィラー及び重合開始剤(光増感剤の場合)を一パックに包装する形態、ビニルモノマーと非イオン溶出性フィラーを二パックに分包し重合開始剤をそのどちらか一方に添加する形態のいずれもが可能であり、用途に応じて適宜選択する事が出来る。

【0057】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中に示した試験の方法については次の通りである。

【0058】(1) 粘度

23℃恒温下にて回転式粘度計(東機産業社製)を用いて測定した。

【0059】(2) 歯質との接着強度

牛歯を注水下、#800のエメリーペーパーで研磨し、象牙質平面を削り出した。この平面に直径4mmの孔のあいた両面テープを貼った。

【0060】上記円孔に接着性組成物を小筆で塗布した後、アクリル棒(直径8mm)の断面を接着させた。1時間経過後、接着試験片を37℃の水中に24時間浸漬した後、引っ張り試験機(オートグラフ、島津製作所製)を用いてクロスヘッドスピード10mm/minにて歯牙とアクリル棒との接着強度を測定した。

【0061】更に、耐久性を評価するため、上記方法で接着した試験片を4℃と60℃の水中に1分間ずつ交互に浸漬するサーマルサイクリングテストを2000回行った後に接着強度を測定した。

【0062】製造例1

300mlのナス形フラスコにβ-メタクリロイルオキシエチルハイドロサキシネート(商品名HOMS、共栄社油脂化学工業社製)55g、グリシジルメタクリレート(和光純薬社製)28g、p-トルエンスルホン酸11.4g、クロロホルム100mlを入れ、室温にて2時間攪拌した。反応液にクロロホルム200mlを加えた後、水300ml、1N炭酸ナトリウム水溶液300

ml、再び水300mlの順で洗浄した。有機層に無水硫酸ナトリウム10gを加えて乾燥し、濾過後溶媒を減圧除去することにより無色液体73gを得た。

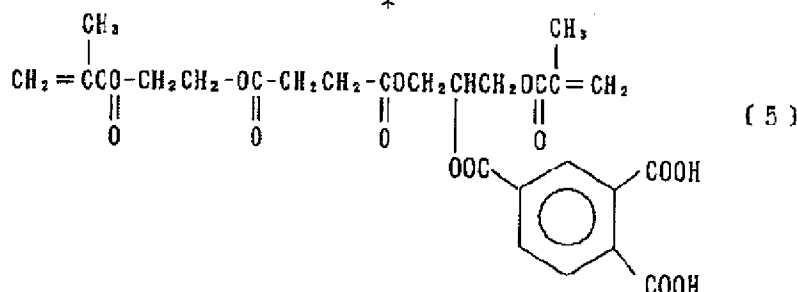
【0063】500mlのナス形フラスコに無水トリメリット酸クロライド32g、ピリジン13g、ベンゼン200mlを入れ、氷冷下に攪拌しながら上記無色液体57gをベンゼン100mlに溶かした溶液を1時間かけて滴下し後、この反応液を室温に戻してから1時間攪拌した。この溶液を濾過してピリジンの塩酸塩を除去し、濾液から溶媒を減圧除去した。得られた生成物にテ
10 トラヒドロフラン250ml、水250mlを加え、1晩攪拌した。この溶液にクロロホルム300mlを加え生成物を抽出してから水400mlで2回洗浄した。有機層を分離後無水硫酸ナトリウム10gを加えて乾燥し、濾過後、活性アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーにより生成物を生成後溶媒を減圧除去して無色粘稠液体49gを得た。この生成物の赤外分光分析、核磁
気共鳴分析、及び元素分析の結果により、下記構造
〔5〕で示される化合物であることを確認した。

【0064】赤外分光分析

1500、1580、1610 cm^{-1} (芳香環に基く吸収)

1640 cm^{-1} (C=C二重結合に基く吸収)

1730 cm^{-1} (カルボン酸のカルボニル基に基く吸収)



【0066】製造例2

500mlの三口フラスコにテトラヒドロフラン200ml、ヒドロキシプロピルアクリレート（共栄社油脂化学工業社製）38g、無水コハク酸（和光純薬社製）34g、ピリジン（和光純薬社製）30gとヒドロキノンモノメチルエーテル（和光純薬社製）少量を入れ、
40 55～60℃で攪拌しながら24時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧除去し、残った反応物を300mlのベンゼンに溶解した。そしてこの溶液に5%塩酸溶液をpHが3～4になるまで加え、次に分離した有機層を希塩酸、蒸留水で洗浄し、その後希炭酸ナトリウム溶液で抽出した。次にこの抽出液をエーテルで洗浄後、5%塩酸溶液をpHが3～4になるまで加え酢酸エチルにより反応物を抽出した。この抽出液を無水炭酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧除去して無色液体65gを得た。

【0067】300mlのナス形フラスコに上記無色液体

* 核磁気共鳴分析

1. 9ppm、1重線、プロトン6個分（メタクリルのメチルに基く吸収）

2. 6ppm、1重線、プロトン4個分（コハク酸由来のメチレンに基く吸収）

3. 4～3.9ppm、多重線、プロトン4個分（トリメリット酸エステルに結合するメチンの両わきにあるメチレンに基く吸収）

4. 1～4.3ppm、多重線、プロトン1個分（トリメリット酸エステルに結合するメチンに基く吸収）

4. 3ppm、1重線、プロトン4個分（ヒドロキシエチルメタクリレート由来のメチレンに基く吸収）

5. 6.2ppm、2重線、プロトン4個分（メタクリルのメチレンに基く吸収）

7. 8～8.5ppm、5重線、プロトン3個分（ベンゼン環に基く吸収）

10. 3ppm、1重線、プロトン2個分（カルボン酸に基く吸収）

元素分析 (%)	C	H
実測値	52.29	5.33
理論値	52.28	5.34

【0065】

〔化16〕

体57g、グリシジルメタクリレート（和光純薬社製）28g、p-トルエンスルホン酸11.4g、クロロホルム100mlを入れ、室温にて2時間攪拌した。反応液にクロロホルム200mlを加えた後、水300ml、1N炭酸ナトリウム水溶液300ml、再び水300mlの順で洗浄した。有機層に無水硫酸ナトリウム10gを加えて乾燥し、濾過後溶媒を減圧除去することにより無色液体59gを得た。

【0068】500mlのナス形フラスコに無水トリメリット酸クロライド32g、ピリジン13g、ベンゼン200mlを入れ、氷冷下に攪拌しながら上記無色液体57gをベンゼン100mlに溶かした溶液を1時間かけて滴下した後、この反応液を室温に戻してから1時間攪拌した。この溶液を濾過してピリジンの塩酸塩を除去し、濾液から溶媒を減圧除去した。得られた生成物にテ
50 トラヒドロフラン250ml、水250mlを加え、1

17

晩攪拌した。この溶液にクロロホルム300mlを加え生成物を抽出してから水400mlで2回洗浄した。有機層を分離後無水硫酸ナトリウム10gを加えて乾燥し、濾過後、活性アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーにより生成物を生成後溶媒を減圧除去して粘稠液体40gを得た。この生成物の赤外分光分析、核磁気共鳴分析、及び元素分析の結果により、下記構造〔6〕で示される化合物であることを確認した。

【0069】赤外分光分析

1500、1580、1610cm⁻¹ (芳香環に基く吸収)

1640cm⁻¹ (C=C二重結合に基く吸収)

1730cm⁻¹ (カルボン酸のカルボニル基に基く吸収)

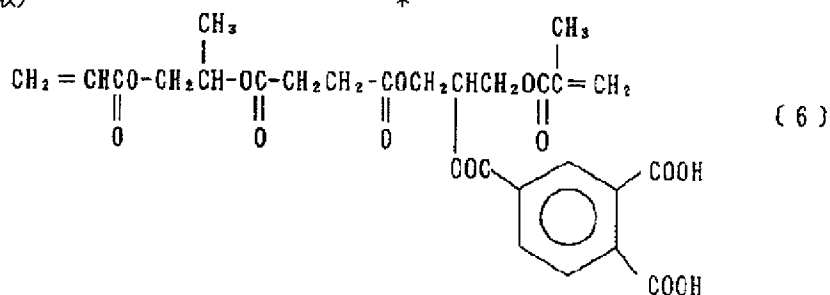
核磁気共鳴分析

1. 9ppm、1重線、プロトン3個分(メタクリルのメチルに基く吸収)

0. 9、1. 0ppm、2重線、プロトン3個分(ブチルのメチルに基く吸収)

2. 6ppm、1重線、プロトン4個分(コハク酸のメチレンに基く吸収)

*



【0071】製造例3

500mlの三口フラスコにテトラヒドロフラン200ml、ヒドロキシエチルメタクリレート(和光純薬社製)39g、無水グルタル酸(和光純薬社製)39g、ピリジン(和光純薬社製)30gとヒドロキノンモノメチルエーテル(和光純薬社製)少量を入れ、55~60℃で攪拌しながら24時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧除去し、残った反応物を300mlのベンゼンに溶解した。そしてこの溶液に5%塩酸溶液をpHが3~4になるまで加え、次に分離した有機層を希塩酸、蒸留水で洗浄し、その後希炭酸ナトリウム溶液で抽出した。次にこの抽出液をエーテルで洗浄後、5%塩酸溶液をpHが3~4になるまで加え酢酸エチルにより反応物を抽出した。この抽出液を無水炭酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧除去して無色液体66gを得た。

【0072】300mlのナス形フラスコに上記無色液体61g、グリシジルメタクリレート(和光純薬社製)28g、p-トルエンスルホン酸11.4g、クロロホルム100mlを入れ、室温にて2時間攪拌した。反応

18

* 3. 4~3. 9ppm、多重線、プロトン4個分(トリメリット酸エステルに結合するメチンの両わきにあるメチレンに基く吸収)

4. 1~4. 3ppm、多重線、プロトン3個分(トリメリット酸エステルに結合するメチンとブチルのメチレンに基く吸収)

4. 7~5. 2ppm、多重線、1個分(ブチルのメチンに基く吸収)

5. 6~6. 4ppm、多重線、プロトン5個分(メタクリルのメチレンとアクリルのメチレン、メチンに基く吸収)

7. 8~8. 5ppm、5重線、プロトン3個分(ベンゼン環に基く吸収)

10. 3ppm、1重線、プロトン2個分(カルボン酸に基く吸収)

元素分析 (%)	C	H
実測値	52. 30	5. 32
理論値	52. 28	5. 34

【0070】

【化17】

液にクロロホルム200mlを加えた後、水300ml、1N炭酸ナトリウム水溶液300ml、再び水300mlの順で洗浄した。有機層に無水硫酸ナトリウム10gを加えて乾燥し、濾過後溶媒を減圧除去することにより無色液体81gを得た。

【0073】500mlのナス形フラスコに無水トリメリット酸クロライド32g、ピリジン13g、ベンゼン300mlを入れ、氷冷下に攪拌しながら上記無色液体57gを1時間かけて滴下した後、この反応液を室温に戻してから1時間攪拌した。この溶液を濾過してピリジンの塩酸塩を除去し、濾液から溶媒を減圧除去した。得られた生成物にテトラヒドロフラン250ml、水250mlを加え、1晩攪拌した。この溶液にクロロホルム300mlを加え生成物を抽出してから水400mlで2回洗浄した。有機層を分離後無水硫酸ナトリウム10gを加えて乾燥し、濾過後、活性アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーにより生成物を精製後溶媒を減圧除去して粘稠液体40gを得た。この生成物の赤外分光分析、核磁気共鳴分析、及び元素分析の結果により、下記構造〔7〕で示される化合物であることを確認した。

【0074】赤外分光分析

1500、1580、1610 cm^{-1} (芳香環に基く吸収)

1640 cm^{-1} (C=C二重結合に基く吸収)

1730 cm^{-1} (カルボン酸のカルボニル基に基く吸収)

核磁気共鳴分析

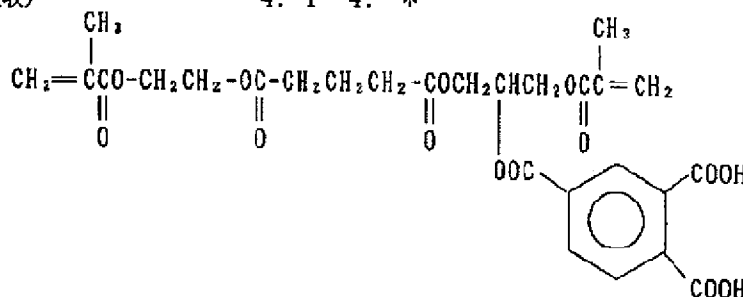
1. 9 ppm、1重線、プロトン6個分 (メタクリルのメチルに基く吸収)

1. 3~1.8 ppm、多重線、プロトン2個分 (グルタル酸の中央のメチレンに基く吸収)

2. 2~2.4 ppm、4重線、プロトン4個分 (グルタル酸の左右のメチレンに基く吸収)

3. 4~3.9 ppm、多重線、プロトン4個分 (トリメリット酸エステルに結合するメチンの両わきにあるメチレンに基く吸収)

4. 1~4. *



〔7〕

【0076】製造例4

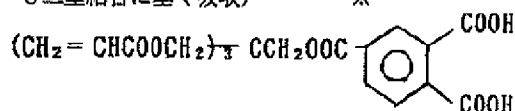
トリメリット酸クロライド16.8 g、ピリジン6.3 g、ベンゼン80 mlを200 mlのナス型フラスコに仕込み、氷冷下で攪拌しながらペンタエリスリトールトリアクリレート (大阪有機化学工業社製) 28.4 gのベンゼン溶液を30分かけて滴下した。

【0077】滴下終了後、室温で1時間攪拌し、得られた反応液をイオン交換水で3回洗浄した。この溶液にテトラヒドロフラン80 mlとイオン交換水100 mlを加え室温で一晩激しく攪拌した後、硫酸ナトリウムにて乾燥した。最後に生成物をシリカゲルカラムにて精製し下記構造の酸性基を有するビニルモノマー21.2 gを得た。この生成物の赤外分光分析、及び元素分析の結果により、下記構造式〔8〕で示される化合物であることを確認した。

【0078】赤外分光分析

1500、1580、1610 cm^{-1} (芳香環に基く吸収)

1640 cm^{-1} (C=C二重結合に基く吸収)



〔8〕

【0080】製造例5

トリメリット酸クロライド16.8 g、ピリジン6.3

* 3 ppm、多重線、プロトン1個分 (トリメリット酸エステルに結合するメチンに基く吸収)

4. 3 ppm、1重線、プロトン4個分 (ヒドロキシエチルメタクリレート部分のメチレンに基く吸収)

5. 6. 2 ppm、2重線、プロトン4個分 (メタクリルのメチレンに基く吸収)

7. 8~8.5 ppm、5重線、プロトン3個分 (ベンゼン環に基く吸収)

10. 3 ppm、1重線、プロトン2個分 (カルボン酸に基く吸収)

元素分析 (%)	C	H
実測値	52.30	5.32
理論値	52.28	5.34

【0075】

【化18】

* 1730 cm^{-1} (カルボン酸のカルボニル基に基く吸収)

核磁気共鳴分析

4. 1~4.3 ppm、多重線、プロトン8個分 (ペンタエリスリトールのメチレンに基く吸収)

5. 6~6.0 ppm、3重線、プロトン3個分 (アクリルのメチンに基く吸収)

6. 0~6.6 ppm、多重線、プロトン6個分 (アクリルメチレンに基く吸収)

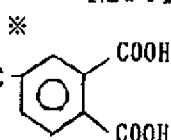
7. 8~8.5 ppm、5重線、プロトン3個分 (ベンゼン環に基く吸収)

10. 3 ppm、1重線、プロトン2個分 (カルボン酸に基く吸収)

元素分析 (%)	C	H
実測値	81.54	6.58
理論値	6.58	6.56

【0079】

【化19】



g、ベンゼン80 mlを200 mlのナス型フラスコに仕込み、氷冷下で攪拌しながらジ (2-ヒドロキシ-

3-メタクリロイルオキシプロピル) コハク酸 (共栄社油脂社製) 13.8gのベンゼン溶液を30分かけて滴下した。

【0081】滴下終了後、室温で1時間攪拌し、得られた反応液を食塩を加えたイオン交換水で3回洗浄した。この溶液にテトラヒドロフラン80mlとイオン交換水100mlを加え室温で一晩激しく攪拌した後、硫酸ナトリウムにて乾燥した。最後に成生物をシリカゲルカラムにて精製し下記構造の酸性基を有するビニルモノマー18.7gを得た。この生成物の赤外分光分析、及び元素分析の結果により、1、2-ジ-〔2- (3、4-ジカルボキシベンゾイルオキシ) -3-メタクリロイルオキシプロポキシ〕エタンであることを確認した。

【0082】実施例1

前記製造例1に従って合成された構造式〔5〕の酸性基含有ビニルモノマー80重量部とトリエチレングリコールジメタクリレート (粘度9cp、新中村化学社製) 20重量部の混合物に重合開始剤としてカンファークイノン (CQ)、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステル (DMBE) を各々0.5重量%を溶解した。

【0083】特開昭58-110414記載の方法により調製した平均粒子径0.2ミクロンの球状シリカゲルコニアをγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理したフィラー10gと上記ビニルモノマーと重合開始剤の混合物10gとを遮光下で混合後、真空脱泡し接着性組成物を得た。

【0084】上記接着性組成物の歯質との接着強度は9.2MPa、耐久試験後で9.7MPaだった。

【0085】実施例2

前記製造例2に従って合成された構造式〔6〕の酸性基含有ビニルモノマー50重量部とネオペンチルグリコールジメタクリレート (粘度5cp、新中村化学社製) 50重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々1.0重量%を溶解したもの10gと石英粉末 (商品名VXS、龍森社製) 20gを遮光下で混合後、真空脱泡し接着性組成物を調製した。

【0086】上記接着性組成物の歯質との接着強度は8.9MPa、耐久試験後は9.4MPaだった。

【0087】実施例3

前記製造例3に従って合成された構造式〔7〕の酸性基含有ビニルモノマー70重量部とトリメチロールプロパントリメタクリレート (粘度40cp、新中村化学社製) 30重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解したもの10gと無定形シリカ (商品名レオロシール、徳山曹達社製) をγ-メタクリロイルオキシトリメトキシプロピルシランで表面処理したフィラー1gを遮光下で混合後、真空脱泡し接着性組成物

を調製した。

【0088】上記接着性組成物の歯質との接着強度は8.1MPa、耐久試験後で8.2MPaだった。

【0089】実施例4

前記製造例4に従って合成された構造式〔8〕の酸性基含有ビニルモノマー80重量部とグリセリルジメタクリレート (粘度37cp、新中村化学社製) 20重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解し、接着性組成物を調製した。

【0090】上記接着性組成物の歯質との接着強度は7.9MPa、耐久試験後で8.3MPaだった。

【0091】実施例5

前記製造例1に従って合成された構造式〔5〕の酸性基含有ビニルモノマー80重量部とヒドロキシエチルメタクリレート (粘度43cp、新中村化学社製) 20重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解したもの10gと、実施例1で利用した表面処理シリカゲルコニアフィラー10gを遮光下で混合後真空脱泡して接着性組成物を調製した。

【0092】上記接着性組成物の歯質との接着強度は8.8MPa、耐久試験後で6.5MPaだった。

【0093】実施例6

前記製造例1に従って合成された構造式〔5〕の酸性基含有ビニルモノマー70重量部と2、2-ビス (4-メタクリロイルオキシボリエトキシ) フェニル) プロパン (粘度368cp、新中村化学社製) 30重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解したもの10gと、実施例1で利用した表面処理シリカゲルコニアフィラー5gを遮光下で混合後真空脱泡して接着性組成物を調製した。

【0094】溶解し、接着性組成物を調製した。

【0095】上記接着性組成物の歯質との接着強度は7.7MPa、耐久試験後で8.4MPaだった。

【0096】実施例7

特開昭57-38749記載の方法により合成した2- (3、4-ジカルボキシベンゾイルオキシ) -1、3-ジメタクリロイルオキシプロパン70重量部とトリエチレングリコールジメタクリレート30重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解したもの10gと、実施例1で利用した表面処理シリカゲルコニアフィラー15gを遮光下で混合後真空脱泡して接着性組成物を調製した。

【0097】上記接着性組成物の歯質との接着強度は8.9MPa、耐久試験後で8.7MPaだった。

【0098】実施例8

製造例5で合成した1、2-ジ-〔2- (3、4-ジカル

10

30

40

50

ルボキシベンゾイルオキシ) - 3-メタクリロイルオキシプロポキシ] エタン70重量部とネオペンチルグリコールジメタクリレート30重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解したもの10gと、実施例1で使用した表面処理シリカジルコニアフィラー15gを遮光下で混合後真空脱泡して接着性組成物を調製した。

【0099】上記接着性組成物の歯質との接着強度は7.5MPa、耐久性試験後で6.8MPaだった。

【0100】比較例1

市販の歯牙用接着材(商品名パルフィークライトボンド、徳山曹達社製)を用いた場合の歯質との接着強度は6.3MPa、耐久性試験後で5.7MPaだった。

【0101】比較例2

2-アクリロイルオキシエチルコハク酸(商品名M-5500、東亜合成社製)80重量部とトリエチレングリコールジメタクリレート20重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解したもの10gと実施例1で用いたシリカジルコニアの表面処理物10gを遮光下で混合後、真空脱泡し接着性組成物を調製した。

【0102】上記接着性組成物の歯質との接着強度は0MPaだった。

【0103】比較例3

前記製造例1に従って合成された構造式〔5〕の酸性基含有ビニルモノマー20重量部とトリエチレングリコールジメタクリレート80重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解したもの10gと実施例1で用いたシリカジルコニアの表面処理物10gを遮光下で混合後、真空脱泡し接着性組成物を調製した。

【0104】上記接着性組成物の歯質との接着強度は1.4MPa、耐久性試験後は0MPaだった。

【0105】比較例4

前記製造例1に従って合成された構造式〔5〕の酸性基含有ビニルモノマー80重量部と2,2-ビス(4-

(3-メタクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン(粘度43000cp、新中村化学社製)20重量部の混合物にカンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解し、接着性組成物を調製した。

【0106】上記接着性組成物は粘度が高すぎ、歯質との接着強度を測定することが出来なかった。

【0107】比較例5

10 特開昭57-38749記載の方法により合成した2-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)-1,3-ジメタクリロイルオキシプロパンに、カンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステル各々0.5重量%を溶解し、接着性組成物を調製した。

【0108】上記接着性組成物は粘度が高すぎ、歯質との接着強度を測定することが出来なかった。

【0109】比較例6

20 二官能性ビニルモノマー商品名D-GMA(新中村化学社製)48重量部、同じく二官能性ビニルモノマーD-2.6Eを24重量部、4-メタクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物4重量部とウレタン結合を有する二官能性ビニルモノマー商品名アートレジンSH-400(新中村化学社製)24重量部の混合物に、カンファークイノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルを各々0.5重量%を溶解したものの10gとフィラーA20gを遮光下で混合後、真空脱泡し接着性組成物を調製した。

【0110】上記硬化性組成物の歯質との接着強度は1.7MPa、耐久性試験後は0MPaだった。

【0111】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、高い接着力を示すため歯牙修復の臨床において確実な接着強度の発現を期待できる。又、接着耐久性に優れ長期にわたり安定した性能が発揮される。

【0112】これらの特長により、本発明の接着性組成物は歯牙用接着材料としてはもとより、裏装材、更には歯科用シーラント、充填材としても使用することが出来る。